

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 27 June 2000 (27.06.00)	
International application No. PCT/EP98/06558	Applicant's or agent's file reference B-P-4280-PC
International filing date (day/month/year) 15 October 1998 (15.10.98)	Priority date (day/month/year)
Applicant BÜCHEL, Thomas	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

04 May 2000 (04.05.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Margret Fourné-Godbersen Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BÜCHEL, KAMINSKI & PARTNER
Letzanaweg 25
FL-9495 Triesen
LIECHTENSTEIN

Date of mailing (day/month/year) 27 June 2000 (27.06.00)	
Applicant's or agent's file reference B-P-4280-PC	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP98/06558	International filing date (day/month/year) 15 October 1998 (15.10.98)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant
 ☐ the inventor
 ☒ the agent
 ☐ the common representative

Name and Address

PATENTBÜRO BÜCHEL & PARTNER AG
Letzanaweg 25
FL-9495 Triesen
Liechtenstein

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

0041 75 399 1000

Facsimile No.

0041 75 399 1091

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person
 ☒ the name
 ☐ the address
 ☐ the nationality
 ☐ the residence

Name and Address

BÜCHEL, KAMINSKI & PARTNER
Letzanaweg 25
FL-9495 Triesen
Liechtenstein

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

0041 75 399 1000

Facsimile No.

0041 75 399 1091

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer <p style="text-align: center;">Margret Fourné-Godbersen</p> Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REPLACED BY
PCT 3A AMDT

PATENT CLAIMS

1. Method for the production of articles and objects on the basis of a polyurethane material produced by a nonradical-triggered polyaddition reaction of the starting components involved in the urethane reaction, preferably isocyanate and acrylate or methacrylate containing hydroxyl groups and having a content of reactive double bonds - that can be determined by DSC - of at least 0.5 mmole/g, characterised in that
- 5 a) a preferably flowable mixture of all starting components is prepared and brought into the desired form by plastics engineering methods known per se, particularly by casting, pressing, rolling, or extruding, and is simultaneously or subsequently subjected to the polyaddition reaction, and
- 10 b) the polyurethane material thus being obtained is produced in the form of a preform that is preferably flexible and where applicable elastic, and can be formed without the removal of material.
- 15 2. Method according to claim 1, characterised in that the preform, where applicable after a further forming step, particularly mechanical, at a desired later time is fixed in its shape and definitely cured to a structurally rigid moulded body by radical-triggered polymerisation of the reactive double bonds.
- 20 3. Method according to claim 1 or 2, characterised in that the starting components involved in the urethane reaction essentially consist of isocyanate and (meth)acrylate containing hydroxyl groups, preferably with a ratio of about 1 : 1 between the OH and NCO groups, and that at least one of the starting components is at least
- 25 bifunctional, preferably tri or polyfunctional.
4. Method according to one of the claims 2 or 3, characterised in that the curing by radical-triggered polymerisation occurs essentially without emissions.
- 30 5. Method according to one of the claims 1 to 4, characterised in that the preform is produced in the shape of a film, tape, ribbon or any mould, and subsequently

THIS PAGE BLANK (USPTO)

subjected to at least one further forming, preferably without removal of material, for instance by bending, twisting, pressing, rolling, or deep-drawing.

6. Method according to one of the claims 1 to 5, characterised in that to the starting components at least one of the following components is added: a filler, a fibre material, a coloured pigment.

7. Method according to one of the claims 2 to 6, characterised in that a definite curing of the preform occurs by radical polymerisation of the free double bonds while applying elevated pressure and/or elevated temperature and/or irradiation with microwaves or energy-rich radiation, particularly ionising radiation.

8. Method according to one of the claims 1 to 7, characterised in that to the mixture of starting components at least one catalyst adapted to trigger and/or accelerate a radical-type polymerisation of the reactive double bonds is added, particularly a hot-curing or photocatalyst.

9. Method according to one of the claims 1 to 8, characterised in that two or more preforms, particularly in the form of films, tapes, ribbons, or plates, which are brought in mutual contact, preferably piled up as layers or glued together with the aid of an adhesion promoter, are bonded together while applying elevated pressure and elevated temperature to yield composites or laminates of any desired layer thickness, and definitely cured, where appropriate with the aid of light.

10. Method according to claim 9, characterised in that fibre material, particularly in the form of woven or nonwoven fibre fabric, is inserted between the preforms prior to definite curing by radical polymerisation.

11. Method according to one of the claims 6 to 10, characterised in that to the starting components a filler is added in a concentration of at most 80 % by weight, preferably of 20 to 75 and particularly of about 40 to 70 % by weight.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

12. Method according to one of the claims 6 to 9, characterised in that the fibre material is present in the form of unidirectional fibre strands, woven or nonwoven fibre fabric and preferably contains glass fibres, carbon fibres, aramide fibres, polyethylene fibres, cellulose fibres, and/or other suitable plastic fibres.

13. Method according to claim 12, characterised in that the fibre material prior to the polyaddition reaction is impregnated with a mixture of the starting components, and then moulded in the form of plates or film and subjected to the polyaddition reaction.

14. Method according to claim 8, characterised in that the catalyst is used in an amount of up to 5 % by weight, preferably of 0.1 to 1 % by weight.

15. Method according to claim 7, characterised in that the curing of the preform occurs at a pressure of 2 to 10 bar and/or a temperature of 80 to 150 °C and/or under irradiation with light having a wavelength of 300 to 500 nm or with microwaves having a wavelength of 1 to 1000 mm.

16. Moulded body on the basis of a polyurethane material produced by a non-radical-triggered polyaddition reaction, preferably constituted of isocyanate and (meth)acrylate containing hydroxyl groups and, where appropriate, of further additives, which has a content of nonextractable, reactive double bonds - that can be determined by DSC - of at least 0.5 mmole/g, characterised in that it is present in the form of a flexible, where appropriate elastic object or formed part, can be formed by forming without the removal of material such as bending, twisting, pressing, rolling, or deep-drawing, and cured by radical polymerisation of the reactive double bonds.

17. Moulded body on the basis of a polyurethane material produced by a non-radical-triggered polyaddition reaction, preferably constituted of isocyanate and (meth)acrylate containing hydroxyl groups and, where appropriate, of further additives, and having a content of nonextractable, reactive double bonds - that can be determined by DSC - of at least 0.5 mmole/g, characterised in that the moulded body

THIS PAGE BLANK (USPTO)

is present in the form of a structurally rigid object or formed part definitely cured by radical polymerisation of the reactive double bonds.

18. Moulded body according to claim 16 or 17, characterised in that the polyurethane material essentially consists of the starting compounds, isocyanate and (meth)acrylate containing hydroxyl groups, preferably in a ratio of 1 : 1 of the OH and NCO groups, and that at least one of the starting compounds is at least bifunctional, preferably tri or polyfunctional.
19. Moulded body according to one of the claims 16 to 18, characterised in that it is colourless and translucent, more particularly crystal clear.
20. Moulded body according to one of the claims 16 to 18, characterised in that it contains at least one of the following additives: filler, fibre material, coloured pigment, and/or exhibits a surface treatment, particularly a coating, coloration, painting and/or texture.
21. Moulded body according to one of the claims 17 to 20, characterised in that it is present as a cured composite or laminate consisting of at least two curable moulded bodies according to one of the claims 16, 18, 19, 20.
22. Polyurethane-based moulded body that can be obtained by a method according to one of the claims 1 to 15.
23. Use of a material on the basis of a polyurethane produced by a nonradical-triggered polyaddition reaction, preferably from isocyanate and (meth)acrylate containing hydroxyl groups, which has a content of reactive double bonds - that can be determined by DSC - of at least 0.5 mmole/g, for the direct production of flexible, where appropriate elastic objects or formed parts formable under mechanical actions such as twisting, bending, pressing, rolling, or deep-drawing, and curable by radical polymerisation of the reactive double bonds.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

24. Use according to claim 23, for further processing that is essentially emission-free, particularly for a flexible mechanical forming, preferably without removal of material, and simultaneous or subsequent definite curing by radical polymerisation, where applicable directly at the point of use.

5

25. Use of a material on the basis of a polyurethane produced by a nonradical-triggered polyaddition reaction, preferably from isocyanate and (meth)acrylate containing hydroxyl groups, which has a content of reactive double bonds - that can be determined by DSC - of at least 0.5 mmole/g, for the direct production of objects
10 or formed parts flexibly adapted or formed, where appropriate directly at the point of use, and definitely cured, either simultaneously or subsequently, by radical polymerisation of the reactive double bonds.

26. Use according to one of the claims 23 to 25 for the production of technical
15 formed parts, design and support elements, optical wave guides, tool components, covers and protective films, electrical, thermal or acoustic insulating elements, toys, utensils, art objects, or decorative objects, particularly for uses in medicine, dentistry, civil and mechanical engineering, fastening technology, insulating and packaging technology, the automotive industry, measuring technology, households, as well as in
20 fine art.

27. Use of a moulded body according to one of the claims 16 to 22 for the production of technical formed parts, design and support elements, optical wave guides, tool components, covers and protective films, electrical, thermal or acoustic
25 insulating elements, toys, utensils, art objects, or decorative objects, particularly for uses in medicine, dentistry, civil and mechanical engineering, fastening technology, insulating and packaging technology, the automotive industry, measuring technology, households, as well as in fine art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/67 C08G18/81

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 787 850 A (MICHL RUDOLF J ET AL) 29 November 1988 see column 1, line 32 - column 4, line 55 see examples A,B,9; table 1 see claim 1 ---	1,2,4-8, 11,14, 16,17, 20,22,23
A	GB 1 512 553 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 1 June 1978 see page 2, line 3 - page 4, line 60 see examples 1,2,10 ---	1,3,6, 16,20
A	EP 0 269 071 A (DENTSPLY INT INC) 1 June 1988 see page 2, line 45 - page 8, line 20 see examples 1,2 --- -/--	1-4, 16-18,23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 1999

Date of mailing of the international search report

12/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06558

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 262 488 A (IVOCLAR AG) 6 April 1988 cited in the application see page 2, line 40 - page 4, line 7 see examples 1,6 -----</p>	1-4,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06558

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4787850	A	29-11-1988	DE 3506020 A AT 56860 T AU 583595 B AU 5386486 A EP 0195224 A	21-08-1986 15-10-1990 04-05-1989 28-08-1986 24-09-1986
GB 1512553	A	01-06-1978	AU 501283 B	14-06-1979
EP 0269071	A	01-06-1988	US 4813875 A AT 128619 T AU 8182987 A CA 1305055 A DE 3751552 D DE 3751552 T JP 63147470 A JP 63150207 A US 5177120 A US 4846165 A	21-03-1989 15-10-1995 02-06-1988 14-07-1992 09-11-1995 30-05-1996 20-06-1988 22-06-1988 05-01-1993 11-07-1989
EP 0262488	A	06-04-1988	DE 3632215 A AT 53393 T CA 1290888 A	24-03-1988 15-06-1990 15-10-1991

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/807457.10500)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9.

Applicant's or agent's file reference B-P-4280-PC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/06558	International filing date (day/month/year) 15 October 1998 (15.10.98)	Priority date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/67, 18/81		
Applicant BÜCHEL, Thomas		

RECEIVED
AUG 3 2000
TC 1700

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>4</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 04 May 2000 (04.05.00)	Date of completion of this report 12 December 2000 (12.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/06558

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-18 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-24 _____, filed with the letter of _____ 24 October 2000 (24.10.2000)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. _____ 25-27 _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 98/06558

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- The process for producing shaped bodies from a polyurethane material according to Claim 1 and the shaped bodies produced as per this process according to Claims 14 and 19 should be considered novel over the citations in the search report.

US-A-4 787 850 (D1), which represents the closest prior art, discloses (Example 1, in particular Composition A) light-curable compositions that are prepared by an addition reaction from polyisocyanates and hydroxyl group-containing acrylates (Bis-GMA). D1 (column 4, lines 50-55) discloses the charging of a mould with a mixture of isocyanate and hydroxyl group-containing acrylate, the addition reaction then taking place in the mould. The inlay obtained (blank) is then cured by exposure to light.

The products according to Claim 14 are novel over D1, since their preparation does not involve the addition of any further unsaturated constituents (butanediol methacrylate and decanediol methacrylate) which are not involved in the polyaddition reaction and are extractable from the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PU matrix of the blank using organic solvents.

2. The problem addressed as per the application compared with D1, Example 1, is seen to consist in providing further shaped bodies prepared from a polyurethane material. The examples given in the application show that this problem is solved by the shaped bodies according to Claims 14 and 19.

Neither D1 nor the other citations in the search report would induce a person skilled in the art to modify the products shown in D1, Example 1, in the direction of the products according to the invention. Therefore, the claimed subject matter may be acknowledged to involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 98/06558

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to PCT Rule 5.1(a)(iii), the description has not been brought into line with the claims.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B-P-4280-PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/ 06558	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/10/1998	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
Anmelder BÜCHEL, Thomas		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06558

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/67 C08G18/81

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 787 850 A (MICHL RUDOLF J ET AL) 29. November 1988 siehe Spalte 1, Zeile 32 - Spalte 4, Zeile 55 siehe Beispiele A,B,9; Tabelle 1 siehe Anspruch 1 ---	1,2,4-8, 11,14, 16,17, 20,22,23
A	GB 1 512 553 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 1. Juni 1978 siehe Seite 2, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 60 siehe Beispiele 1,2,10 --- -/--	1,3,6, 16,20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06558

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 269 071 A (DENTSPLY INT INC) 1. Juni 1988 siehe Seite 2, Zeile 45 - Seite 8, Zeile 20 siehe Beispiele 1,2 -----	1-4, 16-18,23
A	EP 0 262 488 A (IVOCLAR AG) 6. April 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 40 - Seite 4, Zeile 7 siehe Beispiele 1,6 -----	1-4,6,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

onales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06558

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4787850	A	29-11-1988	DE	3506020 A	21-08-1986
			AT	56860 T	15-10-1990
			AU	583595 B	04-05-1989
			AU	5386486 A	28-08-1986
			EP	0195224 A	24-09-1986

GB 1512553	A	01-06-1978	AU	501283 B	14-06-1979

EP 0269071	A	01-06-1988	US	4813875 A	21-03-1989
			AT	128619 T	15-10-1995
			AU	8182987 A	02-06-1988
			CA	1305055 A	14-07-1992
			DE	3751552 D	09-11-1995
			DE	3751552 T	30-05-1996
			JP	63147470 A	20-06-1988
			JP	63150207 A	22-06-1988
			US	5177120 A	05-01-1993
			US	4846165 A	11-07-1989

EP 0262488	A	06-04-1988	DE	3632215 A	24-03-1988
			AT	53393 T	15-06-1990
			CA	1290888 A	15-10-1991

THIS PAGE BLANK (USPTO)

12875

T 17

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

RECEIVED 14 DEC 2000

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B-P-4280-PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/06558	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/10/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">15/10/1998</div>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/67		
Anmelder BÜCHEL, Thomas		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- | | |
|------|---|
| I | <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts |
| II | <input type="checkbox"/> Priorität |
| III | <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit |
| IV | <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung |
| V | <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung |
| VI | <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen |
| VII | <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung |
| VIII | <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung |

Datum der Einreichung des Antrags 04/05/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.12.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 </div> </div>	Bevollmächtigter Bediensteter Hoffmann, K Tel. Nr. +49 89 2399 8419



THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlag d s Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-18 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-24 eingegangen am 03/11/2000 mit Schreiben vom 24/10/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen Behörde in der Sprache: , zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, dass das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, dass die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☒ Ansprüche, Nr.: 25-27
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-24
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen**
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

zu Punkt V:

1. Das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf der Basis eines Polyurethan-Werkstoffes nach Anspruch 1 sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Formkörper nach Anspruch 14 bzw. 19 sind gegenüber den im Recherchenbericht genannten Dokumenten als neu anzusehen.

Als nächstliegender Stand der Technik wird auf die US 4787850 A (D1) verwiesen. D1 offenbart im Beispiel 1, insbesondere Zusammensetzung A, lichthärtbare Zusammensetzungen, die durch eine Additionsreaktion aus Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylaten (Bis-GMA) hergestellt werden. Spalte 4, Zeilen 50 bis 55 von D1 offenbart das Einfüllen der Mischung aus Isocyanat und hydroxylgruppenhaltigem Acrylat in eine Form, wo dann die Additionsreaktion stattfindet. Das erhaltene Inlay (der Vorformkörper) wird anschließend durch Licht gehärtet.

Die Produkte nach Anspruch 14 sind demgegenüber neu, da bei ihrer Herstellung keine weiteren ungesättigten Komponenten (Butandiolmethacrylat und Decandiolmethacrylat), die an der Polyadditionsreaktion nicht teilnehmen und mittels organischer Lösungsmittel aus der PU-Matrix des Vorformkörpers extrahierbar wären, zugesetzt werden.

2. Die anmeldungsgemäß im Vergleich zum Beispiel 1 von D1 zu lösende Aufgabe wird in der Bereitstellung weiterer Formkörper auf der Basis eines Polyurethan-Werkstoffes gesehen. Die Beispiele der Anmeldung zeigen, daß diese Aufgabe durch die Formkörper nach Anspruch 14 bzw. 19 gelöst wird.

Weder D1 noch eines der anderen im Recherchenbericht genannten Dokumente geben dem Fachmann eine Anregung, die Produkte des Beispiels 1 von D1 in Richtung der anmeldungsgemäßen Produkte abzuändern. Daher kann für den Anmeldungsgegenstand das Vorliegen erfinderischer Tätigkeit anerkannt werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

zu Punkt VII:

Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche
(Antrag vom 24. 10. 2000)

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf der Basis eines Polyurethan-Werkstoffes, worin
 - a) eine, vorzugsweise fliessfähige, Mischung von Ausgangskomponenten hergestellt wird, die einerseits Isocyanat und andererseits Hydroxygruppen enthaltende Monomere mit reaktiven Doppelbindungen, vorzugsweise Hydroxygruppen enthaltendes Acrylat oder Methacrylat, enthält, wobei die Hydroxygruppen enthaltenden Monomere in einem stöchiometrischem Verhältnis oder einem stöchiometrischen Unterschuss zu Isocyanat eingesetzt werden; und
 - b) die Mischung einer nicht-radikalisch ausgelösten Polyadditionsreaktion unterzogen wird wobei ein radikalisch polymerisierbarer Vorformkörper erzeugt wird, der einen - mittels DSC-Methode bestimmbaren - Gehalt an nicht-extrahierbaren reaktiven Doppelbindungen von mindestens 0.5 mMol/g aufweist und frei ist von extrahierbaren Monomeren mit reaktiven Doppelbindungen;

dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung vor oder während der Polyadditionsreaktion nach an sich bekannten Methoden der Kunststofftechnik, insbesondere durch Giessen, Pressen, Walzen oder Extrudieren, in eine gewünschte Form gebracht wird und der daraus resultierende flexible, gegebenenfalls elastische, Vorformkörper zu einem beliebigen Zeitpunkt, vorzugsweise nach einer weiteren, insbesondere nicht materialabtragenden, Formgebung durch radikalisch ausgelöste Polymerisation der reaktiven Doppelbindungen zu einem strukturfesten Formkörper ausgehärtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Ausgangskomponenten Isocyanat und Hydroxylgruppen enthaltendes (Meth)acrylat in einem Verhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen von etwa 1:1, enthält und wenigstens eine der Ausgangskomponenten zumindest bi-funktionell, vorzugsweise tri- oder polyfunktionell ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung durch radikalisch ausgelöste Polymerisation im wesentlichen ohne Abgabe von Emissionen erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorformkörper in Gestalt einer Folie, eines Streifens, eines Bandes oder einer beliebigen Gussform hergestellt und anschliessend zumindest einer weiteren,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11 000 11 000

vorzugsweise nicht-materialabtragenden, Formgebung durch beispielsweise Biegen, Verdrehen, Pressen, Walzen oder Tiefziehen unterzogen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass den Ausgangskomponenten mindestens einer der nachfolgenden Bestandteile zugesetzt wird: ein Füllstoff, ein Fasermaterial, ein Farbpigment.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Aushärtung des Vorformkörpers durch radikalische Polymerisation der freien Doppelbindungen unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur und/oder Bestrahlung mit Mikrowellen oder energiereicher, insbesondere ionisierender, Strahlung erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung der Ausgangskomponenten mindestens ein zur Auslösung und/oder Beschleunigung einer radikalischen Polymerisation der reaktiven Doppelbindungen geeigneter Katalysator, insbesondere ein Heisshärtungs- oder Photokatalysator, in einer Menge von bis zu 5 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 1 Gew.%, zugesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehr Vorformkörper, insbesondere in Form von Folien, Bändern, Streifen oder Platten, miteinander in Kontakt gebracht, vorzugsweise schichtweise übereinandergelegt oder mittels Haftvermittler aneinandergeklebt, werden und unter Anwendung von erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur miteinander zu Verbund- oder Laminatformkörpern beliebiger Schichtdicke verbunden und, gegebenenfalls mit Lichtunterstützung, ausgehärtet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Aushärtung durch radikalische Polymerisation Fasermaterial, insbesondere in Form von Fasergeweben oder Faservliesen, zwischen die Vorformkörper eingebracht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass den Ausgangskomponenten ein Füllstoff in einer Konzentration von maximal 80 Gew.%, vorzugsweise von 20 bis 75, insbesondere von etwa 40 bis 70 Gew.% zugesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial in Form von unidirektionalen Fasersträngen, Fasergewebe oder Faservlies vorliegt und vorzugsweise Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern,

Polyethylenfasern, Zellulosefasern, und/oder andere geeignete Kunststofffasern enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial vor der Polyadditionsreaktion mit einer Mischung der Ausgangskomponenten getränkt und danach in Platten- oder Folienform gepresst und der Polyadditionsreaktion unterzogen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung des Vorformkörpers bei einem Druck von 2 bis 10 bar und/oder bei einer Temperatur von 80 bis 150°C und/oder bei einer Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 300 bis 500 nm oder mittels Mikrowellen einer Wellenlänge von 1 bis 1000 mm erfolgt.
14. Formkörper auf der Basis eines durch nicht-radikalisch ausgelöste Polyadditionsreaktion hergestellten Vorformkörpers mit einer Polyurethanmatrix aus Isocyanat und Hydroxygruppen enthaltenden Monomeren mit reaktiven Doppelbindungen, insbesondere Hydroxygruppen enthaltendem (Meth)acrylat, und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, in welcher die Hydroxygruppen enthaltenden Monomere in einem stöchiometrischem oder unterstöchiometrischen Verhältnis zum Isocyanat vorliegen und der Vorformkörper einen - mittels DSC-Methode bestimmbaren - Gehalt an nicht extrahierbaren reaktiven Doppelbindungen von mindestens 0.5 mMol/g aufweist und frei ist von extrahierbaren Monomeren mit reaktiven Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper in Form eines durch radikalische Polymerisation der reaktiven Doppelbindungen ausgehärteten, strukturfesten Gegenstands oder Formteils vorliegt.
15. Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Polyadditionsreaktion Isocyanat und Hydroxylgruppen enthaltendes (Meth)acrylat als Ausgangsverbindungen in einem Verhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen von etwa 1:1, vorliegen und wenigstens eine der Ausgangsverbindungen zumindest bifunktionell, vorzugsweise tri- oder polyfunktionell ist.
16. Formkörper nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass er farblos und durchscheinend, insbesondere glasklar ist.
17. Formkörper nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens einen der nachfolgenden Zusätze: Füllstoff, Fasermaterial, Farbpigment, enthält und/oder eine Oberflächenbehandlung, insbesondere eine Beschichtung, Färbung, Bemalung und/oder eine Textur aufweist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

18. Formkörper nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass er als gehärteter Verbund- oder Laminatformkörper, gebildet aus mindestens zwei härtbaren Vorformkörpern vorliegt.

19. Formkörper auf Polyurethanbasis, erhältlich nach einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13.

20. Verwendung eines flexiblen, gegebenenfalls elastischen, Vorformkörpers mit einer durch nicht-radikalisch ausgelöste Polyadditionsreaktion hergestellten Polyurethanmatrix aus Isocyanat und Hydroxygruppen enthaltenden Monomeren mit reaktiven Doppelbindungen, insbesondere Hydroxygruppen enthaltendem (Meth)acrylat, und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, welcher einen - mittels DSC-Methode bestimmbaren - Gehalt an nicht extrahierbaren reaktiven Doppelbindungen von mindestens 0.5 mMol/g aufweist und frei ist von extrahierbaren Monomeren mit reaktiven Doppelbindungen, zur Herstellung eines strukturfesten Gegenstands oder Formteils durch Aushärtung des Vorformkörpers via radikalische, vorzugsweise emissionsfreie, Polymerisation nach oder während einer weiteren, insbesondere nicht materialabtragenden, mechanischen Formgebung des Vorformkörpers.

21. Verwendung nach Anspruch 20, worin die weitere Formgebung und gleichzeitige oder nachfolgende Aushärtung des Vorformkörpers direkt am Einsatzort erfolgt.

22. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21, zur Herstellung von technischen Formteilen, Konstruktions- und Stützelementen, Lichtleitern, Werkzeugbestandteilen, Abdeckungen und Schutzfolien, elektrischen, thermischen oder akustischen Isolationselementen, Spielzeug, Gebrauchs-, Kunst- oder Dekorgegenständen.

23. Verwendung eines Formkörpers gemäss einem der Ansprüche 14 bis 19, zur Herstellung von technischen Formteilen, Konstruktions- und Stützelementen, Lichtleitern, Werkzeugbestandteilen, Abdeckungen und Schutzfolien, elektrischen, thermischen oder akustischen Isolationselementen, Spielzeug-, Gebrauchs-, Kunst- oder Dekorartikeln.

24. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 20-23, zum Einsatz in der Medizin, im Dentalwesen, im Bau- und Konstruktionswesen, in der Befestigungstechnik, Isolier- und Verpackungstechnik, im Fahrzeugbau, in der Messtechnik, im Haushalt, sowie im Bereich der bildenden Kunst.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

BP

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/67, 18/81	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/23493 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06558 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Oktober 1998 (15.10.98) (71)(72) Anmelder und Erfinder: <u>BÜCHEL, Thomas</u> [LI/LI]; Duxweg 14, FL-9494 Schaan (LI). (74) Anwalt: PATENTBÜRO BÜCHEL & PARTNER AG; Letzanaweg 25, FL-9495 Triesen (LI).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: MOULDED BODIES MADE FROM A POLYURETHANE MATERIAL, PRODUCTION AND USE THEREOF (54) Bezeichnung: FORMKÖRPER AUS POLYURETHAN-WERKSTOFF, SOWIE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DESSELBEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for the production of polyurethane-based technical formed parts, commodity goods and objects, preferably consisting of (meth)acrylate containing isocyanate and hydroxy groups and at least 0.5 mMol/g reactive double bonds that can be determined using a DSC method. In a first step, a mixture of all starting constituents is produced and given a desired form using methods such as casting, pressing, rolling or extruding that are known per se in plastic engineering technology, whereby said mixture simultaneously or subsequently undergoes a non-radically triggered polyaddition reaction (urethane reaction) and a polyurethane substance is created in the form of a flexible, optionally elastic pre-form that can be deformed without any removal of said material. In a second step, the pre-form undergoes preferably mechanical shaping in addition to substantially emission-free hardening by means of radical polymerization of the free double bonds. The invention also relates to products that are manufactured using this method in addition to multiple applications thereof, such as directly in the place where they are used, in order to produce highly resistant shaped bodies and composite elements that can be used more particularly in fields such as medicine (e.g. surgery, orthopaedics, dental medicine), technology (e.g. civil engineering, the construction industry, motor vehicle production, insulation technology, measuring and lighting technology), the home, cosmetics and fine art.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von technischen Formteilen, Gebrauchsartikeln und Gegenständen auf der Basis eines Polyurethan-Werkstoffes aus vorzugsweise Isocyanat und Hydroxygruppen enthaltendem (Meth)acrylat mit einem – mittels DSC-Methode bestimmbar – Gehalt an reaktiven Doppelbindungen von mindestens 0.5 mMol/g, wobei in einer ersten Verfahrensstufe eine Mischung aller Ausgangskomponenten hergestellt und nach an sich bekannten Methoden der Kunststofftechnik, insbesondere durch Giessen, Pressen, Walzen oder Extrudieren, in eine gewünschte Form gebracht und gleichzeitig oder anschliessend einer nicht-radikalisch ausgelösten Polyadditionsreaktion (Urethanreaktion) unterzogen wird, so dass daraus ein Polyurethan-Werkstoff in Form eines flexiblen, gegebenenfalls elastischen, und ohne Materialabtragung verformbaren, Vorformkörpers erzeugt wird. In einer zweiten Verfahrensstufe wird der Vorformkörper einer weiteren, vorzugsweise mechanischen, Formgebung und einer im wesentlichen emissionsfreien Härtung durch radikalische Polymerisation der freien Doppelbindungen unterzogen. Die Erfindung bezieht sich ausserdem auf die mit diesem Verfahren erzeugten Produkte sowie auf deren mannigfaltige Verwendungsmöglichkeiten, gegebenenfalls direkt am Einsatzort, zur Herstellung hochfester Formkörper und Compositelemente, insbesondere für Anwendungszwecke in den Gebieten der Medizin (z.B. Chirurgie, Orthopädie, Dentalmedizin), der Technik (z.B. Hoch- und Tiefbau, Konstruktionswesen, Fahrzeugbau, Isoliertechnik, Mess- und Beleuchtungstechnik), Haushalt, Kosmetik und bildende Kunst.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

FORMKÖRPER AUS POLYURETHAN-WERKSTOFF, SOWIE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DESSELBEN

TECHNISCHES GEBIET

5

Die Erfindung betrifft einen flexiblen, gegebenenfalls elastischen, verformbaren Werkstoff auf der Basis von Polyurethan (PU), der durch nachfolgende Härtung in eine stabile Endform überführbar ist, wobei der Werkstoff eine Polyurethanmatrix enthält, die über eine Vielzahl von reaktiven Doppelbindungen,

- 10 insbesondere radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen verfügt, die in chemisch gebundener Form als Teil der Polyurethanmatrix, beispielsweise einer Acrylsäure oder eines Acrylsäurederivats, vorliegen. Die Erfindung bezieht sich weiters auf ein Verfahren zur Herstellung von gehärteten Formkörpern aus diesem Werkstoff sowie auf deren Verwendung.

15

STAND DER TECHNIK

Aus dem europäischen Patent EP 0 262 488, dessen Inhalt hiermit als in die vorliegende Beschreibung miteingeschlossen gelten soll, ist ein neuartiger reak-

- 20 tiver organischer Füllstoff in Form eines Feststoffpulvers für polymerisierbare Zusammensetzungen bekannt, welcher aus einem Polyurethan-Werkstoff besteht, der sich durch einen hohen Gehalt an reaktiven Doppelbindungen auszeichnet und der mit den Komponenten der zu füllenden Matrix, insbesondere über copolymerisierbare Gruppen, einen festen Verbund zwischen Füllstoff und
- 25 Matrix liefert. Nach dem Auspolymerisieren ergibt dies Produkte, die eine wesentlich verbesserte Rissfestigkeit, Belastbarkeit und Abriebfestigkeit aufweisen. Solche Zusammensetzungen finden auf verschiedenen technischen Gebieten Anwendung; besondere Bedeutung haben sie als Dentalwerkstoffe erlangt. Unter Dentalwerkstoffen werden z.B. Zahnfüllmassen für die konservierende
- 30 Zahnbehandlung und Materialien zur Herstellung von künstlichen Zähnen oder Zahnteilen, wie Kronen oder Inlays, verstanden.

- Dieser Polyurethan-Werkstoff, der in verschiedenen Modifikationen auch in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, ist im allgemeinen glasklar und wird
- 35 durch eine nicht radikalisch ausgelöste Reaktion hergestellt. Er enthält ausserdem je Gramm der Polyurethanmatrix mindestens 0,5 mMol, vorzugsweise 0,5 bis 5, insbesondere 1,4 bis 2,6 mMol/g an reaktiven Doppelbindungen (bestimmt

mittels Differential Scanning Calorimetry, „DSC-Methode“; Details der Methode sind in EP 0 262 488 beschrieben), die vorzugsweise als strukturelle Bestandteile der Polyurethanmatrix vorliegen und daher mit Lösungsmitteln nicht extrahierbar sind.

5

Unter dem Begriff "reaktive Doppelbindungen" sind im Nachfolgenden in erster Linie jene mit der DSC-Methode (siehe EP 0 262 488) bestimmbaren Doppelbindungen zu verstehen, sofern im Einzelnen keine anderslautende Definition angegeben wird oder aus dem Sinnzusammenhang keine andere Interpretation ent-

10 nehmbar ist.

Der hohe Gehalt an nicht-extrahierbaren reaktiven Doppelbindungen wird dadurch erreicht, dass die Ausgangsmaterialien - vorzugsweise Isocyanate und Hydroxygruppen enthaltende Acrylate, insbesondere Hydroxy(meth)acrylate -

15 durch eine nicht radikalisch ausgelöste Reaktion, d.h. im wesentlichen durch eine Polyadditionsreaktion (nachfolgend auch als "Urethanreaktion" bezeichnet), polymerisiert und vernetzt werden, so dass 75 bis 90% der in den eingesetzten Monomeren enthaltenen, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen auch noch im fertig polymerisierten PU-Werkstoff vorhanden sind. Diese Eigenschaft gestattet
20 es, den Werkstoff zu einem beliebigen Zeitpunkt, gegebenenfalls nach Zwischenlagerung, einer Aushärtung durch radikalische Polymerisation zu unterziehen.

Der auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzte PU-Werkstoff wird
25 gemäss EP 0 262 488 durch Umsetzung von Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylaten mit Isocyanaten im Verhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen von etwa 1:1 hergestellt, wobei mindestens eine der Ausgangsverbindungen tri- oder höherfunktionell ist, um den für die verschiedenen Anwendungen erforderlichen Vernetzungsgrad zu erreichen. Gemäss einer besonders günstigen Zusammen-

30 mensetzung geht man von einem Tri- oder Polyisocyanat aus, wobei es dann auch möglich ist, einen stöchiometrischen Unterschuss an Hydroxy(meth)acrylat einzusetzen und die erforderliche Vernetzung mit Wasser und/oder einem Polyol, z.B. einem aliphatischen Triol, zu erreichen, welche mit den nicht umgesetzten Isocyanatgruppen unter Harnstoff- bzw. Urethangruppenbildung reagieren.

35 Andererseits kann man auch ein (Meth)acrylat mit drei oder mehr Hydroxygruppen mit einem Diisocyanat umsetzen. Details dieser Art der Herstellung sind aus EP 0 262 488 bekannt.

- 3 -

Beispiele für geeignete hydroxyfunktionelle (Meth)acrylate sind:

Bis(methacryloxy-2-hydroxypropyl)-sebacinat, Bis(methacryloxy-2-hydroxypropyl)-adipat, Bis(methacryloxy-2-hydroxypropyl)-succinat, Bis-GMA (Bisphenol-A-glycidylmethacrylat), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Polyethylenglycol-
5 methacrylat, 2-Hydroxy- und 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, Pentaerythritol-triacrylat.

Bevorzugte Isocyanate sind aliphatische Verbindungen, wie 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, Trimethylhexamethylen-diisocyanat sowie
10 das Triisocyanat Tris(6-isocyanatohexyl)biuret (Desmodur® N 100 der Bayer AG).

Aus EP 0 262 488 ist ferner bekannt, dass sich die Umsetzung zwischen den Hydroxy(meth)acrylaten und Isocyanaten unter milden Bedingungen durchführen
15 lässt. Die Temperatur beträgt vorzugsweise etwa 10 bis 60°C. Zur Beschleunigung kann ein Katalysator zugesetzt werden; geeignet sind u.a. tertiäre Amine und metallorganische Salze. Auch die Umsetzung von hydroxyfunktionellen (Meth)acrylaten ist als solche bereits bekannt. Sie dient beispielsweise zur Herstellung von Prepolymeren, welche als Bindemittel in Dentalwerkstoffen Verwen-
20 dung finden können (vergl. DE-OS 2 126 419).

Der PU-Werkstoff lässt sich gemäß EP 0 262 488 auch durch ionische Copolymerisation von Hydroxy(meth)acrylaten mit einem Epoxyharz und/oder Trioxan im stöchiometrischen Verhältnis herstellen. Beispielsweise kann Bisphenol A-di-
25 glycidylether (Epikote® 828) mit Glycidylmethacrylat und/oder HEMA unter Verwendung von BF_3 als Katalysator umgesetzt werden. Ähnliche Ergebnisse liefert die Umsetzung von Glycidyl(meth)acrylat mit Trioxan und von Epoxiden mit Epoxy(meth)acrylaten. Weitere Beispiele sind die Umsetzung von Hydroxyverbindungen mit Carbonsäurederivaten, wobei mindestens eine der Ausgangs-
30 verbindungen (Meth)acrylatgruppen enthält, zu Polyestern, und die Reaktion von Allylidenen, z.B. von Diallyliden-pentaerythritol, mit Alkoholen oder Carbonsäuren. Auch bei diesen Umsetzungen bleiben die ethylenisch ungesättigten Vinylgruppen unverändert und stehen als reaktive Gruppen für die spätere radikalische Polymerisation zwecks Aushärtung zur Verfügung.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass dieser Polyurethan-Werkstoff, der gemäss EP 0 262 488 zumeist in Form von mit silanisiertem SiO₂ armierten Klumpen hergestellt und anschliessend für die Verwendung als Füllstoff zu einem
5 Pulver zermahlen wurde, je nach Herstellungsbedingungen, Form und Dicke mehr oder weniger stark flexibel, häufig sogar elastisch, und ohne Materialabtragung mechanisch verformbar ist. So wurde unter anderem gefunden, dass sich dieser Polyurethan-Werkstoff in Form von Folien, Streifen, Bändern, Schnüren,
10 Strängen aber auch in Gestalt beliebiger Gegenstände, Formteile oder Gebrauchsartikel herstellen lässt, die innerhalb gewisser Grenzen – abhängig von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung der Polyurethanmatrix und der gewählten Form der Produkte – durch Verfahren wie beispielsweise Biegen, Verdrehen, Pressen, Walzen, und dergleichen verformbar sind. Durch die Vielzahl
15 von reaktiven Doppelbindungen, insbesondere radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, die in chemisch gebundener Form als Teil der Polyurethanmatrix, beispielsweise einer Acrylsäure oder eines Acrylsäurederivats, in diesem Werkstoff vorliegen, ist eine Weiterverarbeitung durch eine Kombination aus mechanischer Formgebung und physikalisch-
20 chemischer Härtung möglich.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Wege aufzuzeigen, diesen Werkstoff in geeigneter Form bereitzustellen und daraus Formkörper beliebiger Gestalt herzustellen. Im Gegensatz zur EP 0 262 488 wird nämlich der
25 PU-Werkstoff gemäss der vorliegenden Erfindung nach der Polyadditionsreaktion nicht als Klumpen aus dem Reaktionsbehälter entnommen und durch Mahlen auf Pulvergrösse zerkleinert, sondern es werden je nach Wunsch mehr oder weniger stark flexible, gegebenenfalls auch elastische, PU-Vorformkörper in einer vorbestimmten, für den jeweiligen Anwendungszweck gewünschten Nicht-
30 Pulverform hergestellt, beispielsweise in der Gestalt konkreter Formteile, Gebrauchs- oder Dekorgegenstände zur unmittelbaren Nutzung als solche, oder in Form von konkreten dreidimensionalen Gebilden, vorzugsweise in der Gestalt von (Endlos-)Bändern, -Streifen, -Folien, -Strängen, -Profilen, etc. zur Weiterverarbeitung durch mechanische Verfahren, insbesondere durch solche ohne
35 Materialabtragung, und/oder zur Härtung mittels radikalischer Polymerisation.

Unter der Bezeichnung "Vorformkörper" oder "PU-Vorformkörper" sollen nachfolgend jene Produkte konkreter gegenständlicher Form (d.h. Pulverform ist ausgeschlossen) verstanden werden, die aus dem PU-Werkstoff bestehen, der nach abgeschlossener Polyadditionsreaktion vorliegt und der die eingangs
5 definierten Mindestgehalte an reaktiven Doppelbindungen aufweist, die in chemisch gebundener, nicht extrahierbarer Form vorliegen. Die PU-Vorformkörper können als solche bereits für bestimmte Anwendungszwecke eingesetzt werden oder aber einer nachfolgenden, insbesondere mechanischen, materialabtragenden oder nichtmaterialabtragenden Formgebung mit gleichzeitig oder
10 anschliessend erfolgreicher, radikalisch induzierter Härtung unterzogen werden. Die daraus resultierenden, endgehärteten Produkte werden – ungeachtet ihrer Zusammensetzung, Form und Verwendungsmöglichkeiten - im Nachfolgenden unter der Bezeichnung "Formkörper" oder "PU-Formkörper" zusammengefasst, sofern sich aus dem Sinnzusammenhang nichts anderes ergibt.

15

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, darzulegen, wie der reaktive Polyurethan-Werkstoff durch Verdrehen, Biegen, Pressen, Walzen, Tiefziehen oder ähnliche mechanische Einwirkungen in eine gewünschte Form gebracht und anschliessend in dieser Form durch radikalische Polymerisation über die reaktiven
20 Doppelbindungen stabilisiert und gehärtet wird.

Erfindungsgemäss liegen die reaktiven ungesättigten Gruppen als direkte, nicht extrahierbare, chemische Bestandteile des Polyurethangerüsts vor, jedoch lässt sich prinzipiell auch ein PU-Werkstoff mit ähnlichen Eigenschaften dadurch
25 herstellen, dass zumindest ein Teil dieser reaktiven Gruppen in Form von Acrylsäure oder Acrylsäurederivaten der Polyurethanmatrix zugemischt oder von dieser eingeschlossen werden. Ein solcher Einschluss findet beispielsweise dann statt, wenn die Acrylatkomponente gegenüber der Isocyanatkomponente im Überschuss eingesetzt wird und im Zuge der nicht-radikalischen Polymerisations-
30 reaktion (Polyaddition) von der sich bildenden Polyurethanmatrix eingeschlossen wird. Man kann den PU-Werkstoff aber auch nachträglich durch Zusatz von (Meth)acrylaten, z.B. von Monomethacrylaten (MMA) quellen.

Wenn hingegen die Monomere der Ausgangsmischung im stöchiometrischen
35 Verhältnis miteinander umgesetzt werden, enthält der PU-Werkstoff praktisch keine Reste an nicht umgesetzten Monomeren, was sich daran zeigt, dass der Gehalt an Doppelbindungen durch Lösungsmittlextraktion nicht vermindert werden kann.

Durch eine gezielte Wahl der Ausgangsmomere können sowohl die Flexibilität der Vorformkörper als auch die physikalischen Eigenschaften, insbesondere Festigkeiten, der durch radikalische Polymerisation ausgehärteten Endprodukte gesteuert werden. Je längerkettig die eingesetzten Ausgangsmomere sind,
5 desto elastischer ist der daraus resultierende Vorformkörper, desto geringer sind aber auch die mechanischen Festigkeitswerte der ausgehärteten Formkörper nach der radikalischen Polymerisation.

Der grosse Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, dass der PU-
10 Werkstoff, beispielsweise in flächiger Form wie z.B. in Form einer Folie, eines Bandes oder Streifens, ausserordentlich vielfältig eingesetzt und am Ort der Anwendung in die gewünschte Form gebracht und ausgehärtet werden kann. So kann er beispielsweise im Bereich der Medizin dazu verwendet werden, um verletzte Gliedmassen durch teilweises oder vollständiges Umhüllen mit einer derar-
15 tigen Folie und anschliessendes Aushärten durch eine, vorzugsweise lichtinduzierte, insbesondere Blaulicht- oder UV-Licht-induzierte, Härtingsreaktion innerhalb weniger Minuten ruhig zu stellen bzw. stabil zu schienen. Ebenso lassen sich damit auch Halbschalenfabrikate solcher Schienen direkt am Patienten anfertigen. Gegenüber einer herkömmlichen Gipsbandage hat dies den Vorteil,
20 dass aufgrund der Transparenz des Materials allfällige Druckstellen oder andere unerwünschte Begleiterscheinungen oder Vorgänge von aussen sichtbar werden und dadurch frühzeitig Abhilfe dagegen erfolgen kann. Gegenüber Kunststoffsystemen, die durch Hitze verformt oder ausgehärtet werden, hat die vorliegende Erfindung den grossen Vorteil, dass keine für die Haut unverträglichen, hohen
25 Temperaturen entstehen.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass in vielen Anwendungsfällen, insbesondere in Fällen medizinischer oder orthopädischer Anwendungen des PU-Werkstoffes in unmittelbarer Hautnähe oder mit direktem Hautkontakt (z.B.
30 orthopädische Stützelemente, Schuheinlagen, etc.), nur solches Material verwendet werden kann, in welchem keine freien oder extrahierbaren Monomere vorliegen, um eine ansonsten mögliche Klebrigkeit des Polyurethan-Werkstoffes zu vermeiden und vor allem um zu verhindern, dass möglicherweise hautreizende oder toxische Stoffe an die Haut abgegeben werden oder eingeatmet werden.

35

Um für bestimmte Anwendungsfälle eine ausreichende Luftdurchlässigkeit der PU-Vorformkörper oder der endgehärteten PU-Formkörper, beispielsweise einer

- 7 -

Gips-Ersatzbandage oder eines sonstigen Verbandsmaterial-Ersatzes, zu gewährleisten, wird der PU-Werkstoff in luftdurchlässiger Form hergestellt, wobei Verfahren zum luftdurchlässigen Schäumen oder zur nachträglichen Perforation der PU-Vorformkörper bevorzugt sind. Verfahren zur Herstellung geschäumter Kunststoffe durch z.B. Zusatz von Schäumungsmitteln oder durch Druckexpansion sowie Verfahren zur mechanischen Perforation von Kunststoffen sind im Stande der Technik bekannt.

Ein weiteres Anwendungsgebiet des PU-Werkstoffes ist erfindungsgemäss die Produktion von Gegenständen, Elementen und Heilbehelfen inklusive Knochenersatzteilen für den Bereich der Orthopädie und orthopädischen Chirurgie, sowie zur Herstellung von Dentalwerkstoffen.

Aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften der ausgehärteten PU-Formkörper, insbesondere in Bezug auf Hautverträglichkeit, erzielbare Härte, mechanische Festigkeiten und/oder optische Eigenschaften, lässt sich der sehr einfach anzuwendende, flexible und gegebenenfalls elastische PU-Werkstoff auch für technische Zwecke im Bereich Bau und Konstruktion vorteilhaft einsetzen. Es lassen sich damit beispielsweise Rohrverbindungen, Führungen, Einfassungen, Ummantelungen, Halterungen, Schall- und Wärmeisolationen, Konstruktionselemente, Bauteile, Negativabdrücke von Gegenständen, Gussformen, und dergleichen direkt vor Ort herstellen.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung technischer Formteile besteht gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Herstellung solcher oder ähnlicher Formteile unter anderem darin, dass nach der 1. Stufe der erfindungsgemässen Herstellung, d.h. nach der Herstellung des flexiblen PU-Werkstoffes bzw. PU-Vorformkörpers, alle niedermolekularen Verbindungen (Monomere) chemisch in die Polyurethanmatrix eingebunden sind und somit weder bei der Lagerung als Halbfabrikat noch bei der nachfolgenden radikalischen Aushärtung freigesetzt werden. Die Lagerung, Verarbeitung und Härtung erfolgt also emissionsfrei und kann daher auch an Orten durchgeführt werden, die nicht mit besonderen Schutzeinrichtungen wie z.B. Luftfilteranlagen ausgestattet sind. Ebenso entfällt die Zumischung und Dosierung von speziellen Härtern, wie dies bei der traditionellen Fertigung von beispielsweise Duroplastformteilen häufig üblich ist.

Als weiterer wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung ist zu erwähnen, dass sich der Polyurethan-Werkstoff auch hervorragend zur Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen eignet. Zu diesem Zweck ist es vorteilhaft, die Fasermaterialien, insbesondere lose Fasern, Vliese oder Gewebe aus Materialien wie z.B. Glas, Mineralstoffen, Kohlenstoff oder organischen Polymeren, vor der ersten Verfahrensstufe (d.h. vor der Polyadditionsreaktion) mit den flüssigen Ausgangskomponenten zu tränken und danach die Polyaddition der Reaktionsmischung, welche das getränkte Fasermaterial enthält, durchzuführen. Auf diese Weise kann man einen flächigen, faserverstärkten Polyurethan-Werkstoff erzeugen, der nicht klebrig aber noch so flexibel ist, dass er sich in eine gewünschte Form bringen und nachfolgend zur Endfestigkeit aushärten lässt. Durch Aufeinanderlegen der flexiblen faserverstärkten Polyurethanwerkstoffe und anschließende Hitze- und/oder Lichtpolymerisation unter Druck können Verbundformkörper hergestellt werden, deren Schichten sich chemisch miteinander verbinden.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von faserverstärkten Formkörpern, insbesondere von Mehrschicht- oder Laminatformkörpern, aus dem Polyurethan-Werkstoff besteht erfindungsgemäss darin, dass das Fasermaterial erst nach der Polyadditionsstufe zwischen zwei oder mehrere - im Regelfall flächige - Rohlinge bzw. Vor-Formkörper des Polyurethan-Werkstoffes gelegt oder eingearbeitet wird und anschliessend thermisch und/oder durch Lichtpolymerisation unter Anwendung von Druck polymerisiert wird, wobei ein ausgehärteter, faserverstärkter Verbundformkörper entsteht. Bei der radikalischen Polymerisation der verschiedenen Schichten entsteht zwischen den PU-Vorformkörpern eine homogene Verbindung, die die Verstärkungsfasern fest einschliesst. Mit dieser Methode lassen sich auch komplizierte Formen und Bauteile mit kleinen und grossen Wandstärken herstellen. Derartige Verbundformkörper lassen sich überall dort einsetzen, wo auch herkömmliche Composit-Werkstoffe (Faserverbundwerkstoffe) eingesetzt werden können, insbesondere auch im Automobil-, Eisenbahn-, Schiffs- und Flugzeugbau, wobei jedoch die Handhabung der erfindungsgemässen PU-Werkstoffe bzw. Vorformkörper gegenüber vergleichbaren herkömmlichen Composit-Kunststoffen deutlich besser ist (z.B. keine Klebrigkeit, keine Schadstoffemissionen).

Als weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist zu erwähnen, dass der bei Polymerisationsreaktionen von Kunststoffen auftretende Volumenschwund zwar

auch bei den erfindungsgemässen Herstellungsverfahren auftritt, aber durch die zweistufige Reaktion - zuerst nicht-radikalische Polyaddition, dann radikalische Polymerisation - wesentlich geringer ist und sich durch Zugabe von Füllstoffen noch weiter verringern lässt. Beispielsweise kann auf diese Weise, je nach

- 5 Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und Gehalt an Füllstoffen, ein Volumensschwund von 3 % und darunter erzielt werden, gegenüber von rund 8% in vielen traditionellen Kunststoff-Polymerisationsreaktionen.

- Als weiterer Vorteil der Erfindung ist zu nennen, dass der PU-Werkstoff und
10 damit auch das ausgehärtete Endprodukt hochtransparent eingestellt werden kann und im ausgehärteten Zustand sehr hart und kratzfest ist. Der Vorteil gegenüber Glas liegt unter anderem in der besseren Handhabbarkeit und im geringeren Gewicht des Polyurethan-Werkstoffes. In gegebenenfalls faserverstärkter Form eignet sich der PU-Werkstoff daher auch hervorragend zur
15 Herstellung von optischen Gegenständen wie Linsen, Scheinwerfergläsern, Lampenabdeckungen, Lichtkuppeln und Abdeckungen von Solaranlagen.

Des weiteren kann man aus dem PU-Werkstoff dünne Folien armiert mit Endlos-Kohlenstofffasern herstellen und diese als Dehnungsmesssonden einsetzen.

- 20 Klebt man beispielsweise eine derartige Folie auf einen Metallträger einer Konstruktion, so reissen die Kohlenstofffasern bei einer starken Dehnung des Trägers. Da die Kohlenstofffasern elektrisch leitfähig sind, kann man anhand einer erfolgten Stromkreisunterbrechung sehr rasch eine derartige Dehnung erkennen und Gegenmassnahmen einleiten noch bevor die Konstruktion bricht.

25

Durch Zusätze von z.B. Aluminium- oder Silberpulver im PU-Werkstoff lassen sich elektrisch leitfähige Folien herstellen, die insbesondere als Schutz vor elektrostatischen Aufladungen an vielen Orten eingesetzt werden können.

- 30 Um die an sich ohnehin schon weitgehend gegebenen elektrischen Isolationseigenschaften des PU-Werkstoffes zu verstärken, kann man erfindungsgemäss Glimmerzusätze den Ausgangskomponenten untermischen und den daraus resultierenden PU-Werkstoff in Form von Isolierbändern herstellen. Falls nötig und sinnvoll, können diese Isolierbänder nach ihrem bestimmungsgemässen Einsatz
35 auch gehärtet werden, um auf diese Weise dem isolierten Teil ausserdem noch mechanischen Schutz zu geben.

- Daneben ist der – gegebenenfalls faserverstärkte – Polyurethan-Werkstoff natürlich auch zur Herstellung von alltäglichen Gebrauchsgegenständen, Spielzeug oder Dekorgegenständen, aber auch als Werkstoff für bildende Künstler verwendbar, wobei natürlich vor allem die elastischen Vorformkörper, die sich in
- 5 jeder beliebigen Grösse herstellen und miteinander verbinden lassen, sowohl einer nicht-materialabtragenden (z.B. Pressen, Biegen, Verdrehen, etc.) als auch einer materialabtragenden Bearbeitung (z.B. Schneiden, Fräsen, Schnitzen, Schleifen, Schaben, etc.) leicht zugänglich sind.
- 10 Zur weiteren Erhöhung mechanischer Festigkeiten wie Biege-, Zug- oder Druckfestigkeiten kann der PU-Werkstoff anorganische und/oder nicht reaktive organische Füllstoffe enthalten, die vorteilhafterweise vor der Additionsreaktion dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Die physikalischen Eigenschaften des PU-Werkstoffes lassen sich dadurch in weiten Grenzen variieren. Der Gehalt an
- 15 inerten Füllstoffen im reaktiven PU-Werkstoff kann, bezogen auf das Gesamtgewicht des PU-Werkstoffes, zwischen 0 und 80 Gew.% liegen. Für viele technische Anwendungen günstig sind Gehalte von 20 bis 75, insbesondere von etwa 40 bis 70 Gew.%.
- 20 Eine grosse Zahl von anorganischen Verbindungen ist als Füllstoff geeignet. Beispiele sind Glaspulver, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid wie Quarz, Sand oder Kieselsäure, Diatomeenerde, Calciumcarbonat, Ton, Talk, Bimsstein, Schlackenmehl, Glimmer, Asbest, Aluminiumsulfat, Calciumsulfat oder Lithopone. Ebenfalls geeignet sind Molybdänsulfid, Graphit, Russ, Flugasche, Kaliumtitanat
- 25 oder auch Fasern, z.B. Glasfasern, Kohlenstofffasern, oder verschiedene Kunststofffasern. Zur Erzielung extrem hoher Festigkeiten sind Glaspulver bzw. Quarzpulver sowie feinstteilige Kieselsäuren, insbesondere mikrofeine pyrogene, aber auch gefällte Kieselsäuren, besonders geeignet. Eine weitere Gruppe geeigneter Füllstoffe umfasst Vertreter wie Bariumsulfat oder Fluoride von seltenen
- 30 Erdmetallen.
- Um spätere Schrumpfungen oder Rissbildungen im Zuge der Endhärtung durch die radikalisch induzierte Polymerisation weitgehend zu vermeiden, wird der anorganische Füllstoff vorzugsweise oberflächlich silanisiert, um seine Einarbeitung
- 35 in die organischen Materialien zu erleichtern und - bei Einsatz von Silanen mit polymerisierbaren Doppelbindungen - eine gewisse Bindung zwischen der organischen Matrix und dem anorganischen Füllstoff zu erreichen. Ein besonders

bevorzugtes Silan ist γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Geeignete Silane sind ferner solche mit Hydroxy-, Amino- und Epoxidgruppen.

- Es ist wichtig, bei der Herstellung des Partikel- oder Faser-armierten PU-Werkstoffes zu berücksichtigen, dass der gegebenenfalls zugefügte anorganische Füllstoff oberflächlich Gruppen enthalten kann, welche an der Reaktion teilnehmen; beispielsweise weisen Kieselsäuren oberflächlich Silanolgruppen Si-OH auf, welche mit Isocyanatgruppen zu reagieren vermögen. Der Gehalt des anorganischen Füllstoffes an solchen OH-Gruppen muss daher bei Einstellung des OH:NCO-Verhältnisses der Ausgangsverbindungen berücksichtigt werden.

Geeignete inerte organische Füllstoffe sind insbesondere Acryl- und Methacrylpolymere, z.B. Polymethylmethacrylat, und Polyurethane. Diese Polymerisate werden durch Vermahlen auf die gewünschte Teilchengrösse gebracht.

15

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung sind die nachfolgenden Beispiele angeführt, welche die Erfindung jedoch in keiner Weise einschränken sollen.

BEISPIEL 1

20

In einem Reaktionsgefäß wird eine Lösung aus 47g Bis(methacryloxy-2-hydroxypropyl)-sebacinat, 32g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret und 0.1g Dibutylzinndiacetat vorgelegt und homogen gemischt. Um Lufteinschlüsse zu vermeiden, kann unter Vakuum gemischt werden.

- 25 Die Mischung wird in Plattenform oder in verschiedene Gussformen gegossen und bei 50 °C während 60 Minuten der Urethanreaktion unterzogen. Nach der DSC-Methode ergibt sich ein Doppelbindungsgehalt von 1.6 mMol/g organischer Substanz. Die entstehenden elastischen Platten, Folien oder Formkörper können, wenn gewünscht, als solche belassen oder nachfolgend zu einem beliebigen
- 30 Zeitpunkt einer weiteren Bearbeitung durch z.B. Schneiden, Bohren, Walzen, Pressen, Biegen, Schleifen, Fräsen etc. unterzogen und gleichzeitig oder anschliessend durch radikalische Polymerisation der reaktiven, gebundenen Doppelbindungen durch Erwärmung auf 100 °C, während 60 Minuten zu stabilen hochfesten Formkörpern ausgehärtet werden.

35

BEISPIEL 2

Zur Abwandlung von Beispiel 1 werden 51g Bis(methacryloxy-2-hydroxypropyl)-adipat, 39g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret und 0.1g Dibutylzinndiacetat

- 5 homogenisiert. Nach der DSC-Methode ergibt sich ein Doppelbindungsanteil von 1.8 mMol/g organischer Substanz.

BEISPIEL 3

- 10 Zur Abwandlung von Beispiel 1 werden 44g Bis(methacryloxy-2-hydroxypropyl)-succinat, 36g Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret und 0.1g Dibutylzinndiacetat homogenisiert. Nach der DSC-Methode ergibt sich ein Doppelbindungsgehalt von 2.0 mMol/g organischer Substanz.

- 15 Die nachfolgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über mechanische Festigkeiten von verschiedenen, nach den Beispielen 1 bis 3 hergestellten, PU-Werkstoffen nach erfolgter Heisshärtung bei 120°C und einem Druck von 6 bar:

Tabelle 1

	Ausgangsmischung gemäss		
	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3
Biegefestigkeit [MPa]	67 ± 4	74 ± 14	86 ± 18
E-Modul [MPa]	1753 ± 231	2097 ± 212	2442 ± 80
Randfaserdehnung [%]	7,4 ± 1,0	6,23 ± 3,16	6,0 ± 2,8

20

BEISPIEL 4

Zur Abwandlung der Beispiele 1-3 wird der Mischung 1 Gew.% Di-Benzoylperoxid zugegeben und anschliessend homogenisiert. Durch den Zusatz des

- 25 Katalysators verkürzt sich die nachfolgende radikalische Polymerisationszeit bei 120 °C auf 2-10 Minuten. Wahlweise kann dank des Katalysatorzusatzes der Härtungsvorgang auch bei Temperaturen weit unter 100°C, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 80°C, erfolgen.

- 30 Der aus der Polyaddition hervorgegangene PU-Werkstoff wird in Form von Folien unterschiedlicher Dicke durch Pressen, Walzen, Extrudieren oder Tiefziehen hergestellt. Mehrere dieser Folien werden miteinander in Kontakt gebracht, beispielsweise in Schichten übereinandergelegt oder mit einem Haftvermittler (z.B. Benetzung mit Acrylatmonomer) aneinandergeklebt, bei Drücken von ca. 2

bis 10 bar zusammenpresst und durch Erhitzen auf vorzugsweise ca. 100 bis 150°C, insbesondere 105 bis 120°C, zu Verbund- bzw. Laminatkörpern verbunden und ausgehärtet. Dabei werden die einzelnen Schichten ohne sichtbare Grenzflächen durch chemische Reaktionen untrennbar miteinander verbunden. Durch Zusatz von Farbpigmenten zu einer oder mehrerer dieser Folien lassen sich beliebige Farbmuster oder Signalmuster erzeugen. Dieses Verfahren lässt sich grundsätzlich für alle erfindungsgemässen Vorformkörper einsetzen, die noch nicht durch radikalische Polymerisation ausgehärtet sind, sodass beliebige Verbundformkörper hergestellt werden können.

10

BEISPIEL 5

Zur Abwandlung der Beispiele 1 bis 3 werden der Mischung 0.3 Gew.% DL-Campherchinon und 0.5 Gew.% Cyanoethylmethylanilin (CEMA) zugegeben; anschliessend wird homogenisiert. Die homogenisierte Masse wird in Plattenformen gegossen, zu Platten gepresst oder zu Folien extrudiert oder tiefgezogen, wobei Schichtdicken von 0.1 bis 5 mm eingestellt werden. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten bei 50°C werden die glasklaren, biegsamen Kunststofffolien bzw. -platten entnommen.

20

a) Aus den Platten oder Folien mit einer Schichtdicke von 0,1 - 1 mm werden Fingernagel-Formen ausgestanzt, auf die echten Fingernägel einer Testperson aufgelegt oder mit Hilfe eines Haftvermittlers (Klebers) aufgeklebt, gegebenenfalls mit einer Fingernagelschere oder einer sonstigen Schere exakt an die Fingerform angepasst und mit Hilfe eines Lichtpolymerisationsgerätes mit einem Lichtspektrum von 400-500 nm in 90 Sekunden gehärtet. Auf analoge Art und Weise lassen sich auch andere Gegenstände, beispielsweise orthopädische Schuheinlagen, sonstige orthopädische Stützelemente, Dekorgegenstände, etc. herstellen.

30

b) Die 1 mm dicke Folie wird in Streifen zu ca. 100 mm Breite und ca. 200 bis 500 mm Länge geschnitten. Diese Streifen werden um Rohrenden von jeweils zwei aneinanderstossenden Kunststoff- oder Metallrohren so gewickelt, dass sie eine beidseitige (links- und rechtsseitige) Überlappung der Rohrenden von mindest ns 40 mm gewährleisten und dem Umfang des Rohres genau entsprechen oder diesen geringfügig übertreffen. Die in dieser Position fixierten Streifen werden anschliessend durch äussere Bestrahlung mittels einer Blaulicht- oder UV-Lampe oder durch gleichzeitiges Erwärmen und Licht-Bestrahlen in

einem Blaulicht/UV-Ofen innerhalb von ca. 1 bis 10 Minuten gehärtet. Auf diese Weise entstehen harte, stabile Manschetten, wobei im Falle der gleichzeitigen Erwärmung und Licht-Bestrahlung die Manschetten an den Rohrenden ausserdem einen wasserdichten Verbund ergeben.

5

c) Die 5 mm dicke Folie wird in mehrere Teile zerteilt und mittels texturierter Walzen und Pressen mit verschiedenen Oberflächenmustern bearbeitet. Die entstandenen Reliefs werden durch gleichzeitige Erhitzung auf Temperaturen von 100 bis 120°C und/oder durch UV- oder Blaulicht-Bestrahlung in ihrer Gestalt

10 fixiert und ausgehärtet. Dekor- oder sonstige Gegenstände, die auf diese oder ähnliche Weise hergestellt werden, können sowohl vor als auch nach der Härtung durch z.B. Bemalen, Schleifen, Fräsen, Ritzen, Ätzen, etc. weiterbearbeitet werden.

15 BEISPIEL 6

In Abwandlung der Beispiele 1 und 5 wird die Mischung mit 20 Gew.% silanisiertem Silicumdioxid mit einer mittleren Primärteilchengrösse von 40 nm (AEROSIL® OX-50 der Fa. Degussa) versetzt und möglichst homogen vermischt.

20

a) Thermische Härtung (wie in Bsp.1): Die pastöse, aber noch fließfähige Masse wird anschliessend in verschiedene Gussformen gegossen und in einem Wärmeschrank bei 50°C während 1 h der Urethanreaktion unterzogen. Die entstehenden Formkörper (in diesem Fall einfache geometrische Formen wie

25 Würfel, Quader, Kugeln, Tetraeder, Zylinder, Sterne, Tierfiguren und einfache Testprofile) sind trotz des hohen Füllstoffanteils noch elastisch. Diese Formkörper können, wenn gewünscht, als solche bereits belassen oder nachfolgend zu einem beliebigen Zeitpunkt einer weiteren Bearbeitung durch z.B. Pressen, Walzen, Biegen, Schleifen, Schneiden, Bohren, Fräsen, Schaben, etc., unterzo-

30 gen und gleichzeitig oder anschliessend durch radikalische Polymerisation, z.B. 60 Minuten Heisshärtung bei 100 °C, zu stabilen, hochfesten Formkörpern ausgehärtet werden. Die Heisshärtung kann sowohl in einem herkömmlichen (Heissluft-)Ofen als auch mit einem Mikrowellengerät bei Wellenlängen von ca. 1 - 1000 mm erfolgen.

35

b) Alternativ oder ergänzend dazu kann auch eine Lichthärtung durch Bestrahlung mit einer UV- oder Blaulicht Lichtquelle vorgenommen werden,

sofern der Ausgangsmischung, wie in Beispiel 5 beschrieben, Photokatalysator zugesetzt wird.

- Selbstverständlich können sowohl die durch nicht-radikalische Polyaddition erzeugten (Vor-)Formkörper als auch die endgehärteten Formkörper mit Farben und Lacken bemalt oder verziert werden.

BEISPIEL 7

- 10 In Abwandlung der Beispiele 1-5 werden die angegebenen Mischungen mit 5 bis 80 Gew.% Glasfasern einer Länge von 0.2-2 mm (Kurzschnittfasern) und einer Dicke von 0.1-1 mm vermischt und analog Beispiel 1 weiterverarbeitet. Die gemäss diesem Beispiel hergestellten faserverarmten Folien, Bänder oder Formkörper unterschiedlicher Grössen und Dicken zeichnen sich nach der
- 15 Polyaddition durch eine hohe Zugfestigkeit bei gleichzeitiger Elastizität aus. Nach der radikalischen Polymerisation erhält man Produkte mit hohen Werten für mechanisch-physikalische Parameter wie z.B. Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul etc. (siehe Tabelle 2).
- 20 **Tabelle 2: Vergleich armierter Formkörper nach Aushärtung durch radikalische Polymerisation bei 120°C und 6 bar; Ausgangsmischung der Reaktionskomponenten wie in Bsp. 1**

	Biegefestigkeit [MPa]	E-Modul [MPa]	Randfaserdehnung [%]
5 Gew.% Kurzschnitt-Glasfasern, unsilanisiert	108,3 ± 14,3	2818 ± 491	4,41 ± 0,42
Glasfasergewebe, mit Ausgangsmischung gem. Bsp. 1 getränkt	266 ± 36	18669 ± 2434	3,59 ± 0,24

- Mit der Einarbeitung von Glasfasern und anderen Füllstoffen vermindert sich bei
- 25 der radikalischen Polymerisation ausserdem die ohnehin schon geringe Polymerisationsschrumpfung (z.B. ca.3% in den Beispielen 1-5) auf einen Bruchteil davon.

BEISPIEL 8

- 30 In Abwandlung von Beispiel 5 wird die jeweilige Mischung zusammen mit 20 Gew.% (AEROSIL® OX-50 der Fa. Degussa) vermischt und in einem Schnecken-

extruder auf 50°C erwärmt und homogenisiert. Anstelle von Campherchinon und CEMA werden 0,5 Gew.% 2,4,6-Trimethylenbenzoyldiphenylphosphinoxid als Lichtkatalysator zugesetzt.

- 5 Die Masse wird bei geringem Druck durch eine Flachdüse mit einer Öffnung von 5 mm Höhe auf ein Endlosband gefördert, gegebenenfalls anschliessend auf eine Dicke von 1-1,5 mm gewalzt, und danach in einer Weiterverarbeitungszone bei einer Temperatur von 50 °C über einen Zeitraum von 1 bis 2 Stunden der Urethanreaktion unterzogen. Der Doppelbindungsanteil der daraus resultierenden
- 10 faserarmierten PU-Platten, Streifen bzw. Folien und Gewebe beträgt 1,6 bis 2,0 mMol pro g organischer Substanz.

- Die gemäss diesem Beispiel hergestellten faserarmierten Folien, Streifen oder Bänder unterschiedlicher Grössen und Dicken zeichnen sich durch hohe
- 15 Elastizität aus. Sie können durch Verdrehen, Verdrillen und/oder Biegen in verschiedene phantasievoll-dekorative oder nützliche Formen gebracht und anschliessend durch Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 300-500 nm, beispielsweise mit einem Lichtgerät einer Lichtstärke von 18000 Lux, innert 1 bis 5 Minuten gehärtet werden. Die Aushärtung kann durch gleichzeitige oder
- 20 nachfolgende Erwärmung auf ca. 50 bis 120°C erheblich beschleunigt oder verbessert werden. Die dabei erhaltenen Gegenstände zeichnen sich durch hohe Stossbelastbarkeit und Bruchsicherheit aus.

BEISPIEL 9

- 25 In Abwandlung der Beispiele 1-5 wird ein Glasgewebe mit den homogenisierten Mischungen imprägniert und unter Druck in einer dünnen Schicht ausgepresst. Nach der Polyaddition erhält man ein klebfreies, gut verformbares, imprägniertes Gewebe. Durch Aufeinanderichten zweier oder mehrerer Lagen dieses
- 30 Gewebes, gegebenenfalls nach Benetzung mit kurzkettigem Acrylat- oder Methacrylat-Monomer, entstehen durch die anschliessende radikalische thermische und/oder Lichtpolymerisation unter Druck hochfeste Formkörper oder Platten, die beispielsweise als Leiterplatten für die Elektronikindustrie einsetzbar sind. Wenn extrem hohe Festigkeiten erwünscht sind, kann man insbesondere
- 35 silanisierte Glasfasern einsetzen.

Durch Verwendung von unidirektionalen Fasersträngen anstelle von Faservlies oder Fasergewebe und versetztes Aufeinanderlegen der daraus hergestellten

imprägnierten Schichten kann der Verbund- bzw. Laminatkörper speziell auf gewünschte Kraftverläufe hin optimiert werden.

BEISPIEL 10

5

Vergleich der Aushärtungszeiten bei verschiedenen Härtingsverfahren des Polyurethan-Werkstoffes:

10

- a) Ohne Katalysatorzusatz ist die radikalische Polymerisation der Vorformkörper bei Temperaturen von vorzugsweise ca. 100 bis 150°C durchzuführen. Die Reaktionszeit beträgt dabei ca. 10 (bei 150°C) bis 60 (bei 100°C) Minuten.
- b) Hitzhärtung von Acrylat- und Methacrylat-Polyurethanen unter Zusatz von geeigneten Katalysatoren

15

Tabelle 3:

Zugesetzter Katalysator	Temperatur		
	80 °C	100°C	120°C
Di-Benzoylperoxid	60-120 min	5-15 min	2-10 min
Tert. Butylperoctoat	30-100 min	5-10 min	1-3 min
Benzpinakol	24-72 h	1-5 h	3-10 min

- c) Lichthärtung von Acrylat- und Methacrylat-Polyurethanen unter Zusatz von geeigneten Katalysatoren

20

Tabelle 4:

Lichtleistung:	450 mW/cm ²	18000 Lux	18000 Lux
Spektrum:	400-500 nm	400-500 nm	300-500 nm
Campherchinon	20-120 sec	4-10 min	3-5 min
2,4,6-Trimethylenbenzoyldiphenylphosphinoxid	n.b.	2-15 min	1-5 min
Benzildimethylketal (Irgacure® 651)	n.b.	n.b.	3-10 min

n.b. = nicht bestimmt

Die Aushärtung mittels Licht ist stark abhängig von der Schichtdicke des Polyurethan-Werkstoffes, der Einfärbung und der gegebenenfalls vorhandenen Menge an Fasermaterialien und/oder Füllstoffen. Die Lichthärtung kann bezüglich der Durchhärtungstiefe und Oberflächenhärte mit Aminzusätzen (z.B. Triethanolamin) 5 beschleunigt bzw. verbessert werden.

Durch eine gleichzeitige oder nachträgliche Hitzebehandlung bei Temperaturen von ca. 100-120°C über eine Dauer von 5-10 Minuten kann die Härte bzw. die physikalische Festigkeit der Formkörper nochmals signifikant gesteigert werden.

10

Sowohl zur Lichthärtung als auch zur Heisshärtung werden Katalysatoren üblicherweise in einer Menge von bis zu 5 Gew.%, insbesondere von ca. 0,1 bis 1 Gew.%, eingesetzt. Im vorliegenden Beispiel beträgt der Katalysatorgehalt in den Fällen b) und c) annähernd 1 Gew.%.

15

BEISPIEL 11

Ein 10 Meter langes Seil aus PU-Werkstoff hergestellt nach Beispiel 5, mit einem Durchmesser von 1 cm, wird spiralförmig verdreht und in eine annähernd S-förmige 20 ge Gestalt gebracht. In dieser Gestalt wird der Vorformkörper mittels Lichtpolymerisation 10 Minuten lang gehärtet. Der glasklare Formkörper wird anschließend mit einem Ende mit einer nach allen Seiten hin abgedunkelten klaren oder gefärbten Glühbirne oder Halogenlampe in direkte Verbindung gebracht; diese Kombination wird in einem dunklen Raum platziert. Durch das Einschalten der 25 Lampe, deren Licht nicht direkt den Raum erhellen kann, wird das Licht über den PU-Formkörper transportiert und im Raum verteilt. Auf ähnliche Weise lassen sich mit den verschiedenen PU-Werkstoffen und den daraus herstellbaren Formkörpern phantasievolle Lichtdekors und Lichteffekte erzielen.

30 BEISPIEL 12

Um besonders dekorative Formkörper zu erzeugen, können der Ausgangsmischung der Komponenten vor der Polyadditionsreaktion Farbpigmente, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.% zugesetzt werden, beispielsweise 35 weise anorganische Oxide wie Eisenoxid oder Titandioxid, etc.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Artikeln und Gegenständen auf der Basis eines Polyurethan-Werkstoffes, welcher durch eine nicht-radikalisch ausgelöste
5 Polyadditionsreaktion der an der Urethanreaktion teilnehmenden Ausgangskomponenten, vorzugsweise Isocyanat und Hydroxygruppen enthaltendes Acrylat oder Methacrylat, hergestellt wird und einen - mittels DSC-Methode bestimm-
baren - Gehalt an reaktiven Doppelbindungen von mindestens 0.5 mMol/g aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 10 a) eine, vorzugsweise fliessfähige, Mischung aller Ausgangskomponenten hergestellt und nach an sich bekannten Methoden der Kunststofftechnik, insbesondere durch Giessen, Pressen, Walzen oder Extrudieren in eine gewünschte Form gebracht und gleichzeitig oder anschliessend der Polyadditionsreaktion unterzogen wird, und
 - 15 b) der dabei entstehende Polyurethan-Werkstoff in Form eines ohne Materialabtragung verformbaren, vorzugsweise flexiblen und gegebenenfalls elastischen, Vorformkörpers erzeugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorform-
20 körper anschliessend, gegebenenfalls nach einer weiteren, insbesondere mechanischen, Formgebung, zu einem gewünschten Zeitpunkt in seiner Form fixiert und durch radikalisch ausgelöste Polymerisation der reaktiven Doppelbindungen zu einem strukturefesten Formkörper ausgehärtet wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die an der Urethanreaktion teilnehmenden Ausgangskomponenten im wesentlichen aus Isocyanat und Hydroxylgruppen enthaltendem (Meth)acrylat, vorzugsweise in einem Verhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen von etwa 1:1, bestehen und
wenigstens eine der Ausgangskomponenten zumindest bi-funktionell, vorzugs-
30 weise tri- oder polyfunktionell ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung durch radikalisch ausgelöste Polymerisation im wesentlichen ohne Abgabe von Emissionen erfolgt.
- 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorformkörper in Gestalt einer Folie, eines Streifens, eines Bandes oder

einer beliebigen Gussform hergestellt und anschliessend zumindest einer weiteren, vorzugsweise nicht-materialabtragenden, Formgebung durch beispielsweise Biegen, Verdrehen, Pressen, Walzen oder Tiefziehen unterzogen wird.

5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass den Ausgangskomponenten mindestens einer der nachfolgenden Bestandteile zugesetzt wird: ein Füllstoff, ein Fasermaterial, ein Farbpigment.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
10 dass eine Aushärtung des Vorformkörpers durch radikalische Polymerisation der freien Doppelbindungen unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur und/oder Bestrahlung mit Mikrowellen oder energiereicher, insbesondere ionisierender, Strahlung erfolgt.

15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung der Ausgangskomponenten mindestens ein zur Auslösung und/oder Beschleunigung einer radikalischen Polymerisation der reaktiven Doppelbindungen geeigneter Katalysator, insbesondere ein Heisshärtungs- oder Photokatalysator, zugesetzt wird.

20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehr Vorformkörper, insbesondere in Form von Folien, Bändern, Streifen oder Platten, miteinander in Kontakt gebracht, vorzugsweise schichtweise übereinandergelegt oder mittels Haftvermittler aneinandergeklebt, werden
25 und unter Anwendung von erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur miteinander zu Verbund- oder Laminatformkörpern beliebiger Schichtdicke verbunden und, gegebenenfalls mit Lichtunterstützung, ausgehärtet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass vor der
30 Aushärtung durch radikalische Polymerisation Fasermaterial, insbesondere in Form von Fasergeweben oder Faservliesen, zwischen die Vorformkörper eingebracht wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
35 dass den Ausgangskomponenten ein Füllstoff in einer Konzentration von maximal 80 Gew.%, vorzugsweise von 20 bis 75, insbesondere von etwa 40 bis 70 Gew.% zugesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial in Form von unidirektionalen Fasersträngen, Faser-
gewebe oder Faservlies vorliegt und vorzugsweise Glasfasern, Kohlenstoff-
fasern, Aramidfasern, Polyethylenfasern, Zellulosefasern, und/oder andere
5 geeignete Kunststofffasern enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Faser-
material vor der Polyadditionsreaktion mit einer Mischung der Ausgangskompo-
nenten getränkt und danach in Platten- oder Folienform gepresst und der Poly-
10 additionsreaktion unterzogen wird.

14. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Kataly-
sator in einer Menge von bis zu 5 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 1 Gew.%
eingesetzt wird.

15

15. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung
des Vorformkörpers bei einem Druck von 2 bis 10 bar und/oder bei einer Tempe-
ratur von 80 bis 150°C und/oder bei einer Bestrahlung mit Licht einer Wellen-
länge von 300 bis 500 nm oder mittels Mikrowellen einer Wellenlänge von 1 bis
20 1000 mm erfolgt.

16. Formkörper auf der Basis eines durch nicht-radikalisch ausgelöste Poly-
additionsreaktion hergestellten Polyurethan-Werkstoffes, vorzugsweise gebildet
aus Isocyanat und Hydroxygruppen enthaltendem (Meth)acrylat und gegebenen-
25 falls weiteren Zusätzen, welcher einen - mittels DSC-Methode bestimmbaren -
Gehalt an nicht extrahierbaren reaktiven Doppelbindungen von mindestens 0.5
mMol/g aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass er in Form eines flexiblen und
gegebenenfalls elastischen Gegenstands oder Formteils vorliegt, durch nicht-
materialabtragende Formgebung wie z.B. Biegen, Verdrehen, Pressen, Walzen
30 oder Tiefziehen verformbar und durch radikalische Polymerisation der reaktiven
Doppelbindungen härtbar ist.

17. Formkörper auf der Basis eines durch nicht-radikalisch ausgelöste Polyad-
ditionsreaktion hergestellten Polyurethan-Werkstoffes, der vorzugsweise aus
35 Isocyanat und Hydroxygruppen enthaltendem (Meth)acrylat und gegebenenfalls
weiteren Zusätzen gebildet ist und einen - mittels DSC-Methode bestimmbaren -
Gehalt an nicht extrahierbaren reaktiven Doppelbindungen von mindestens 0.5

mMol/g aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper in Form eines durch radikalische Polymerisation der reaktiven Doppelbindungen ausgehärteten, strukturfesten Gegenstands oder Formteils vorliegt.

- 5 18. Formkörper nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethan-Werkstoff im wesentlichen aus den Ausgangsverbindungen Isocyanat und Hydroxylgruppen enthaltendem (Meth)acrylat, vorzugsweise in einem Verhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen von etwa 1:1, besteht und
10 weise tri- oder polyfunktionell ist.

19. Formkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass er farblos und durchscheinend, insbesondere glasklar ist.

- 15 20. Formkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens einen der nachfolgenden Zusätze: Füllstoff, Fasermaterial, Farbpigment, enthält und/oder eine Oberflächenbehandlung, insbesondere eine Beschichtung, Färbung, Bemalung und/oder eine Textur aufweist.

20

21. Formkörper nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass er als gehärteter Verbund- oder Laminatformkörper, gebildet aus mindestens zwei härtbaren Formkörpern gemäss einem der Ansprüche 16, 18, 19, 20 vorliegt.

25

22. Formkörper auf Polyurethanbasis, erhältlich nach einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15.

23. Verwendung eines Werkstoffes auf der Basis eines durch nicht-radikalisch
30 ausgelöste Polyadditionsreaktion hergestellten Polyurethans, vorzugsweise aus Isocyanat und Hydroxygruppen enthaltendem (Meth)acrylat, welcher einen - mittels DSC-Methode bestimmbaren - Gehalt an reaktiven Doppelbindungen von mindestens 0.5 mMol/g aufweist, zur unmittelbaren Herstellung von flexiblen und gegebenenfalls elastischen, durch mechanische Einwirkungen wie
35 Verdrehen, Biegen, Pressen, Walzen oder Tiefziehen verformbaren und durch radikalische Polymerisation der reaktiven Doppelbindungen härtbaren Gegenständen oder Formteilen.

24. Verwendung nach Anspruch 23, zur im wesentlichen emissionsfreien Weiterverarbeitung, insbesondere zur flexiblen mechanischen, vorzugsweise nicht-materialabtragenden, Formgebung und gleichzeitigen oder nachfolgenden
- 5 Aushärtung durch radikalische Polymerisation, gegebenenfalls direkt am Einsatzort.
25. Verwendung eines Werkstoffes auf der Basis eines durch nicht-radikalisch ausgelöste Polyadditionsreaktion hergestellten Polyurethans, vorzugsweise aus
- 10 Isocyanat und Hydroxygruppen enthaltendem (Meth)acrylat, welcher einen - mittels DSC-Methode bestimmbaren - Gehalt an reaktiven Doppelbindungen von mindestens 0.5 mMol/g aufweist, zur unmittelbaren Herstellung von, gegebenenfalls direkt am Einsatzort, flexibel angepassten oder geformten und gleichzeitig oder nachfolgend mittels radikalischer Polymerisation der reaktiven Doppel-
- 15 bindungen ausgehärteten Gegenständen oder Formteilen.
26. Verwendung nach einem der Ansprüche 23 bis 25, zur Herstellung von technischen Formteilen, Konstruktions- und Stützelementen, Lichtleitern, Werkzeugbestandteilen, Abdeckungen und Schutzfolien, elektrischen, thermischen
- 20 oder akustischen Isolationselementen, Spielzeug, Gebrauchs-, Kunst- oder Dekorgegenständen, insbesondere zum Einsatz in der Medizin, im Dentalwesen, im Bau- und Konstruktionswesen, in der Befestigungstechnik, Isolier- und Verpackungstechnik, im Fahrzeugbau, in der Messtechnik, im Haushalt, sowie im Bereich der bildenden Kunst.
- 25
27. Verwendung eines Formkörpers gemäss einem der Ansprüche 16 bis 22, zur Herstellung von technischen Formteilen, Konstruktions- und Stützelementen, Lichtleitern, Werkzeugbestandteilen, Abdeckungen und Schutzfolien, elektrischen, thermischen oder akustischen Isolationselementen, Spielzeug-, Gebrauchs-, Kunst- oder Dekorartikeln, insbesondere zum Einsatz in der Medizin, im
- 30 Dentalwesen, im Bau- und Konstruktionswesen, in der Befestigungstechnik, Isolier- und Verpackungstechnik, im Fahrzeugbau, in der Messtechnik, im Haushalt, sowie im Bereich der bildenden Kunst.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B-P-4280-PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/06558	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/10/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/10/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/67		
Anmelder BÜCHEL, Thomas		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 04/05/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.12.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hoffmann, K Tel. Nr. +49 89 2399 8419 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/06558

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-18 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-24 eingegangen am

03/11/2000 mit Schreiben vom 24/10/2000

TRANSLATION OF AMENDED
CLAIMS ATTACHED

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen Behörde in der Sprache: , zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, dass das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, dass die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

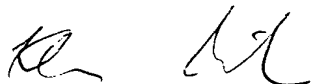
- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☒ Ansprüche, Nr.: 25-27
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERIFICATION

I, Dr Klaus Müller, herewith confirm that I am conversant with the German and English languages and am a competent translator thereof, and that to the best of my knowledge and belief the attached translation of four amended sheets to the International PCT Patent Application No. PCT/EP98/06558 is a true and correct English translation of the said amended sheets.

Declared at CH-1212 Grand-Lancy/Geneva, Switzerland, 26th March 2001

Handwritten signature of Klaus Müller, consisting of two distinct, stylized cursive marks.

Klaus Müller

Ph. D., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia PA, USA
Dipl. Chem., Tech. Univ. of Dresden, Germany

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT CLAIMS

(Demand filed on 24th Octobre 2000)

1. Method for the production of moulded bodies on the basis of a polyurethane material where
- 5 a) a preferably flowable mixture of starting components is prepared which contains, on one hand isocyanate and on the other hand monomers with reactive double bonds and containing hydroxyl groups, preferably acrylate or methacrylate containing hydroxyl groups, where the monomers containing hydroxyl groups are used in a stoichiometric ratio or in less than the stoichiometric amount relative to isocyanate; and
- 10 b) the mixture is subjected to a nonradical-triggered polyaddition reaction generating a radical-polymerisable preform having a content of nonextractable, reactive double bonds - that can be determined by DSC - of at least 0.5 mmole/g and is free of extractable monomers with reactive double bonds;
- 15 characterised in that the mixture before or during the polyaddition reaction is brought to a desired form by methods of plastics engineering known per se, in particular by casting, pressing, rolling or extruding, and the resulting flexible, where applicable elastic preform is definitely cured to a structurally rigid moulded body at any time,
- 20 preferably after a further forming, particularly without the removal of material, by radical-triggered polymerisation of the reactive double bonds.
2. Method according to claim 1, characterised in that the mixture of starting components contains isocyanate and (meth)acrylate containing hydroxyl groups in a
- 25 ratio of about 1 : 1 between the OH and NCO groups, and that at least one of the starting components is at least bifunctional, preferably tri or polyfunctional.
3. Method according to one of the claims 1 or 2, characterised in that the curing by radical-triggered polymerisation occurs essentially without emissions.
- 30 4. Method according to one of the claims 1 to 3, characterised in that the preform is produced in the shape of a film, tape, ribbon or any mould, and subsequently sub-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

jected to at least one further forming, preferably without the removal of material, for instance by bending, twisting, pressing, rolling, or deep-drawing.

5 5. Method according to one of the claims 1 to 4, characterised in that to the starting components at least one of the following components is added: a filler, a fibre material, a coloured pigment.

10 6. Method according to one of the claims 1 to 5, characterised in that a definite curing of the preform occurs by radical polymerisation of the free double bonds while applying elevated pressure and/or elevated temperature and/or irradiation with micro-waves or energy-rich radiation, particularly ionising radiation.

15 7. Method according to one of the claims 1 to 6, characterised in that to the mixture of starting components at least one catalyst adapted to trigger and/or accelerate a radical-type polymerisation of the reactive double bonds is added, particularly a hot-curing or photocatalyst, in an amount of up to 5 % by weight, preferably 0.1 to 1 % by weight.

20 8. Method according to one of the claims 1 to 7, characterised in that two or more preforms, particularly in the form of films, tapes, ribbons, or plates, which are brought in mutual contact, preferably piled up as layers or glued together with the aid of an adhesion promoter, are bonded together while applying elevated pressure and elevated temperature to yield composites or laminates of any desired layer thickness, and definitely cured, where appropriate with the aid of light.

25

9. Method according to claim 8, characterised in that fibre material, particularly in the form of woven or nonwoven fibre fabric, is inserted between the preforms prior to definite curing by radical polymerisation.

30 10. Method according to one of the claims 5 to 9, characterised in that to the starting components a filler is added in a concentration of at most 80 % by weight, preferably of 20 to 75 and particularly of about 40 to 70 % by weight.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11. Method according to one of the claims 5 to 8, characterised in that the fibre material is present in the form of unidirectional fibre strands, woven or nonwoven fibre fabric and preferably contains glass fibres, carbon fibres, aramide fibres, polyethylene fibres, cellulose fibres, and/or other suitable plastic fibres.

12. Method according to claim 11, characterised in that the fibre material prior to the polyaddition reaction is impregnated with a mixture of the starting components, and then moulded in the form of plates or film and subjected to the polyaddition reaction.

13. Method according to claim 6, characterised in that the curing of the preform occurs at a pressure of 2 to 10 bar and/or a temperature of 80 to 150 °C and/or under irradiation with light having a wavelength of 300 to 500 nm or with microwaves having a wavelength of 1 to 1000 mm.

14. Moulded body on the basis of a preform produced by a nonradical-triggered polyaddition reaction, with a polyurethane matrix from isocyanate and monomers with reactive double bonds containing hydroxyl groups, particularly (meth)acrylate containing hydroxyl groups and, where appropriate, from further additives, where the monomers containing hydroxyl groups are present in a stoichiometric or substoichiometric ratio relative to the isocyanate and the preform has a content of nonextractable, reactive double bonds - that can be determined by DSC - of at least 0.5 mmole/g and is free of extractable monomers with reactive double bonds, characterised in that the preform is present in the form of a structurally rigid object or formed part definitely cured by radical polymerisation of the reactive double bonds.

15. Moulded body according to claim 14, characterised in that prior to the polyaddition reaction, isocyanate and (meth)acrylate containing hydroxyl groups are present as the starting components in a ratio of about 1 : 1 of the OH and NCO groups, and that at least one of the starting compounds is at least bifunctional, preferably tri or polyfunctional.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

16. Moulded body according to one of the claims 14 to 15, characterised in that it is colourless and translucent, more particularly crystal clear.
- 5 17. Moulded body according to one of the claims 14 to 16, characterised in that it contains at least one of the following additives: filler, fibre material, coloured pigment, and/or exhibits a surface treatment, particularly a coating, coloration, painting and/or texture.
- 10 18. Moulded body according to one of the claims 14 to 17, characterised in that it is present as a cured composite or laminate formed from at least two curable preforms.
19. Polyurethane-based moulded body that can be obtained by a method according to one of the claims 1 to 13.
- 15 20. Use of a flexible, where appropriate elastic preform with a polyurethane matrix produced by a nonradical-triggered polyaddition reaction from isocyanate and monomers with reactive double bonds containing hydroxyl groups, particularly (meth)acrylate containing hydroxyl groups, and where appropriate further additives, which has a content of nonextractable, reactive double bonds - that can be determined by DSC - of at least 0.5 mmole/g and is free of extractable monomers with reactive double bonds, for the production of a structurally rigid object or formed part by definite curing of the preform via radical polymerisation, preferably free of emissions, after or during a further mechanical forming of the preform, particularly without the removal of material.
- 25 21. Use according to claim 20, where the further processing and simultaneous or subsequent definite curing of the preform occur directly at the point of use.
- 30 22. Use according to claim 20 or 21 for the production of technical formed parts, design and support elements, optical wave guides, tool components, covers and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

protective films, electrical, thermal or acoustic insulating elements, toys, utensils, art objects, or decorative objects.

5 23. Use of a moulded body according to one of the claims 14 to 19 for the production of technical formed parts, design and support elements, optical wave guides, tool components, covers and protective films, electrical, thermal or acoustic insulating elements, toys, utensils, art objects, or decorative objects.

10 24. Use according to one of the claims 20 to 23, for applications in medicine, dentistry, civil and mechanical engineering, fastening technology, insulating and packaging technology, the automotive industry, measuring technology, households, as well as in fine art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)